

**Bibliographic Information****Secondary nonaqueous electrolyte batteries with organic additive containing cathodes.**

Suzuki, Takashi; Yamamoto, Kohei; Harada, Yoshiro; Nagura, Hideaki. (Fuji Electrochemical Co., Ltd., Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho (1997), 5 pp. CODEN: JKXXAF JP 09232001 A2 19970905 Heisei. Patent written in Japanese. Application: JP 96-33430 19960221. CAN 127:250642 AN 1997:606656 CAPLUS (Copyright 2003 ACS)

**Patent Family Information**

<u>Patent No.</u> <u>No.</u>	<u>Kind</u> <u>Date</u>	<u>Date</u>	<u>Application</u>
JP 09232001	A2	19970905	JP
1996-33430	19960221		

Priority Application

JP 1996-33430	19960221
---------------	----------

**Abstract**

The batteries have Li intercalating cathodes, carbonaceous anodes, a nonaq. electrolyte soln, and a means cutting off current when the pressure in the battery rises; where the cathodes contain  $\geq 5\%$  arom. hydrocarbons selected from naphthalene, anthracene, and phenanthrene. The use of the additives prevents the batteries from damages by overcharging.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-232001

(43)公開日 平成9年(1997)9月5日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 M 10/40

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 1 M 10/40

技術表示箇所

Z

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平8-33430

(22)出願日 平成8年(1996)2月21日

(71)出願人 000237721

富士電気化学株式会社

東京都港区新橋5丁目36番11号

(72)発明者 鈴木 貴志

東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気  
化学株式会社内

(72)発明者 山本 浩平

東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気  
化学株式会社内

(72)発明者 原田 吉郎

東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気  
化学株式会社内

(74)代理人 弁理士 尾股 行雄

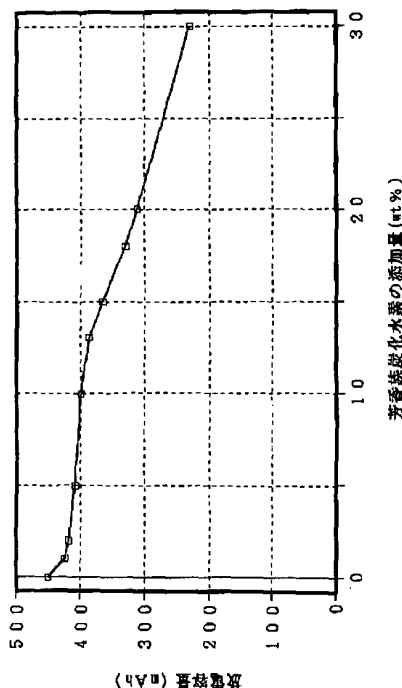
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57)【要約】

【課題】 非水電解液二次電池において、過充電時に電流遮断機構を十分に機能させる。

【解決手段】 正極は、ナフタレン、アントラセン及びフェナンスレンの中から選ばれた1種類以上の芳香族炭化水素を5～10重量%含有する。過充電時には、正極に含有された芳香族炭化水素が重合し、正極活物質であるリチウム複合酸化物の粒子表面を全体的に覆うようになる。その結果、比較的緩やかな条件で電池内圧が上昇し、電流遮断機構によって電流遮断が確実に行なわれる。また、放電容量も殆ど低下しない。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムイオンと可逆的に電気化学反応を行なう正極活物質を含む正極(5)と、炭素質材料からなる負極(6)と、非水電解液と、電池内圧の上昇に応じて作動する電流遮断機構とを備えた非水電解液二次電池(1)において、

前記正極は、ナフタレン、アントラセン及びフェナンスレンの中から選ばれた1種類以上の芳香族炭化水素を5重量%以上含有することを特徴とする非水電解液二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、過充電による弊害を防止し得る非水電解液二次電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】最近、リチウムやリチウム合金もしくは炭素質材料のように、リチウムイオンを可逆的にドーピング・脱ドーピングすることが可能な物質を負極として用い、また正極にリチウムコバルト複合酸化物を使用する非水電解液二次電池の研究開発が行なわれている。

【0003】この種の非水電解液二次電池は、電池電圧が高く、高エネルギー密度を有し、自己放電も少なく、かつサイクル特性に優れるという特長がある反面、密閉型の構造を有するため過充電による弊害が発生する恐れがあるという欠点がある。即ち、この非水電解液二次電池を充電する際に、何らかの原因で所定以上の電気量が流れて電池電圧が高くなった場合、非水電解液などの分解によってガスが発生して電池内圧が上昇し、この過充電状態が続くと電解質や活物質の急速な分解といった異常反応が起こり、電池温度が急速に上昇して予期せぬ事態が発生する場合がある。

【0004】かかる問題の解決策として、電池内圧の上昇を感知して作動する電流遮断機構を備えた種々の防爆型電池が提案されている。これらの防爆型電池では、過充電時に電池内圧が増大して所定の圧力値に達すると、電流遮断機構が作動して充電電流を遮断する。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、非水電解液二次電池では、過充電時に電池内圧があまり上昇していない時点で急速な温度上昇を伴う発熱が生じることや、リチウムが全て放出される前に、正極活物質であ

るリチウム複合酸化物が酸素ガスを放出して急速に分解し、このとき急激に発生する酸素ガスが負極のリチウム-炭素層間化合物と激しく反応して急速な温度上昇を伴う発熱が起きることから、電流遮断機構の作動以前に過充電による電池の破裂・発火が起こる場合があり、電流遮断機構がそれほど有効に機能しない場合があるという不都合があった。

【0006】本発明は、上記事情に鑑み、過充電時に電流遮断機構を十分に機能させることが可能な非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明では、ナフタレン、アントラセン、フェナンスレンが超強酸(ルイス酸)等による酸化剤を用いて酸化することにより重合し得ることに着目した。

【0008】すなわち本発明は、リチウムを含む正極(5)と、炭素質材料からなる負極(6)と、非水電解液と、電池内圧の上昇に応じて作動する電流遮断機構とを備えた非水電解液二次電池(1)において、前記正極は、ナフタレン、アントラセン及びフェナンスレンの中から選ばれた1種類以上の芳香族炭化水素を5重量%以上含有するようにして構成される。

【0009】ここで、ナフタレン、アントラセン又はフェナンスレンの含有量を5重量%以上に限定したのは、これが5重量%未満だと必ずしも十分な効果が期待できないからである。

【0010】また本発明は、リチウムを含む正極(5)と、炭素質材料からなる負極(6)と、非水電解液と、電池内圧の上昇に応じて作動する電流遮断機構とを備えた非水電解液二次電池(1)において、前記正極は、ナフタレン、アントラセン及びフェナンスレンの中から選ばれた1種類以上の芳香族炭化水素を5～10重量%含有するようにして構成される。

【0011】ここで、ナフタレン、アントラセン又はフェナンスレンの含有量を5～10重量%に限定したのは、これが5重量%未満だと必ずしも十分な効果が期待できず、逆に10重量%を超えると放電容量の低下を伴うからである。

【0012】なお、括弧内の番号等は図面における対応する要素を表わす便宜的なものであり、従って本発明は図面上の記載に限定拘束されるものではない。このことは「特許請求の範囲」の欄についても同様である。

## 【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態を図面に基いて説明する。図1は本発明による非水電解液二次電池の一実施形態を示す縦断面図である。

【0014】本発明による非水電解液二次電池であるスパイラル形リチウム二次電池1は、図1に示すように、有底円筒状の負極缶2を有しており、負極缶2内には、リチウムを含む正極5と炭素質材料からなる負極6とを

セバレータ7を介して渦巻状に巻回した電極群3が挿設されている。また、負極缶2内には非水電解液が含浸されており、負極缶2の開口部には、正極カップ13、ラミネートフィルム14及び正極端子15からなる封口体12が絶縁性の封口ガasket 10を介して嵌着されている。更に、正極5と正極カップ13との間には正極リード板16が両者を電氣的に接続する形で設けられており、負極6と負極缶2との間には負極リード板17が両者を電氣的に接続する形で設けられている。また、負極缶2内には、電池内圧の上昇に応じて作動する電流遮断機構(図示せず)が設けられている。

【0015】ここで、上記正極5の材料としてはリチウムを含むものであれば如何なる材料でもよく、例えば $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ や一般式 $\text{LiMO}_2$ (但し、MはCo、Niの少なくとも一種を表わす。従って、 $\text{LiCoO}_2$ や $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ 等)で表わされる複合金属酸化物やリチウムを含む層間化合物が好適である。

【0016】ところで、上記正極5は、ナフタレン、アントラセン及びフェナンスレンの中から選ばれた1種類以上の芳香族炭化水素を含有している。「1種類以上」とは、ナフタレン等を1種類だけ含有する場合や、任意の2種類を組み合わせる場合、及び3種類全部を含有する場合を含むことを意味する。

【0017】また、上記負極6の炭素質材料としては、リチウムのドーパ・脱ドーパが可逆的に可能であれば如何なる炭素質材料を用いても支障はないが、例示するのであれば、熱分解炭素類、コークス類(石油コークス、ピッチコークス等)、天然黒鉛、ガラス状炭素類、カーボンブラック類などが挙げられる。

【0018】また、上記非水電解液は有機溶媒と電解質を適宜組み合わせで調製されるが、これら有機溶媒と電解質は、この種の電池に用いられるものであればいずれも使用可能である。例示するならば、有機溶媒としてはプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジオキシエタン、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン等であり、電解質としては $\text{LiCoO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiJPf}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCl}$ 等である。

【0019】更に、上記電流遮断機構としては、電池内圧の上昇に応じて作動するものであれば如何なるものであってもよい。

【0020】スパイラル形リチウム二次電池1は以上のような構成を有するので、以下に述べるとおり、過充電によってスパイラル形リチウム二次電池1が破裂・発火に至る事態の発生を未然に防止することができる。

【0021】即ち、スパイラル形リチウム二次電池1が過充電状態になると、正極活物質であるリチウム複合酸

化物に含まれたリチウムが放出され、これに伴って正極5の電位も上昇する。そして、正極5の電位が約4.5Vより更に貴になると、正極5中に含有された芳香族炭化水素が酸化され、重合を開始する。このとき正極5は電位が非常に貴な状態であることから、実質的にルイス酸と同様な働きをするためであると考えられる。このように過充電時の正極5では、リチウムの放出よりもむしろ芳香族炭化水素が重合することに電流が消費され、リチウム複合酸化物中のリチウムの放出反応は実質的に停止する。

【0022】こうして芳香族炭化水素の重合が進行すると、この芳香族炭化水素の重合体によって正極活物質の粒子表面が全体的に覆われるので、リチウム放出反応が阻害され、正極活物質自身の電位はそれ以上には上昇しなくなる。

【0023】しかし、正極5では引き続き電流が流れ続けるため、重合体/非水電解液界面の電位は上昇し、非水電解液の酸化分解のみが起こることになり、比較的緩やかな条件で電池内圧が上昇するので、電流遮断機構によって電流が確実に遮断される。

【0024】また、このとき正極5でのリチウム複合酸化物中のリチウムの放出反応は実質的に停止しているため、電池内圧があまり上昇しない時点で急速な温度上昇を伴って発熱する事態を回避することができる。

【0025】なお、上述の実施形態においてはスパイラル形リチウム二次電池1について説明したが、コイン形などの扁平形二次電池に本発明を適用することも勿論可能である。

【0026】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。図2は非水電解液二次電池の放電性能試験結果を示すグラフである。

【0027】<正極の調製>正極活物質の $\text{LiCoO}_2$ と導電材のカーボン粉末と結着剤のポリテトラフルオロエチレン(以下、PTFEと略記する。)の水性ディスページョンとを重量比で100:10:10の割合で混合し、水でペースト状に混練したものを厚さ30 $\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面に塗着した後、乾燥、圧延し、所定の大きさに切断して帯状の正極シートを作製した。なお、正極活物質の $\text{LiCoO}_2$ は、酸化コバルト( $\text{CoO}$ )と炭酸リチウム( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )をモル比で2:1に混合し、空気中で900℃、9時間加熱したものを用いた。また、上記の材料の混合比率のうちPTFEの水性ディスページョンの割合はそのうちの固形分の割合である。

【0028】この正極シートの合剤の一部をシート長手方向に対して垂直に掻き取り、チタン製の正極リード板を集電体上にスポット溶接して取り付けた。

【0029】また、芳香族炭化水素を含有させるには、種々の割合の芳香族炭化水素を $\text{LiCoO}_2$ と混合し、

同様な方法によってシート状の正極を完成した。

【0030】＜負極の調製＞市販の炭素系ピッチコークス粉末と結着剤のPTFEの水性ディスパージョンとを重量比で100：5の割合で混練したものをニッケル製エキスパンドメタルに圧入し、乾燥した後、所定の大きさに切断し、帯状の負極シートを作製した。なお、PTFEの比率は正極と同じく固形分の割合である。

【0031】この負極シートの合剤の一部をシート長手方向に対して垂直に掻き取り、ニッケル製の負極リード板を集電体上にスポット溶接して取り付けた。

【0032】＜電池の組立＞これら正極と負極をポリプロピレン製の多孔質フィルムセパレータを介して渦巻き状に巻回し、負極缶内に挿入した。その後、正極リード板をステンレス製の正極カップにスポット溶接し、負極リード板を負極缶の円形底面の中心位置にスポット溶接した。

【0033】次に、負極缶内に非水電解液2.3mlを注入した後、封口体を負極缶に嵌着して封口する。非水電解液は、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを体積比で1：1に混合した混合溶媒にLiPF<sub>6</sub>を1mol/lになるように溶解したものをを用いた。

【0034】完成電池のサイズは単3型（14.5φmm×50mm）である。

【0035】正極に添加した芳香族炭化水素は、ナフタレン、アントラセン、フェナンスレンである。

【0036】＜放電性能試験＞このように試作した電池

の放電性能を比較するため、上限電圧4.2V、下限電圧2.5Vとして400mAの定電流／定電圧充電を3時間行ない、放電は400mAの定電流で行なった。このような充放電サイクルを20サイクルまで繰り返し、20サイクル目の放電容量を計測し、芳香族炭化水素の添加量が放電容量に及ぼす影響を調べた。その結果を図2にグラフで示す。なお、この放電特性は芳香族炭化水素の添加量のみ依存し、芳香族炭化水素の種類には依存しなかった。

【0037】図2から明らかなように、芳香族炭化水素の添加量が多くなるほど放電容量が低下し、10重量%を超えると放電容量が急速に低下することが判る。これは芳香族炭化水素の添加によって正極の導電性が悪化して電池の内部抵抗が高くなり、負荷特性が悪くなったためであると考えられる。ただ、芳香族炭化水素の添加量が10重量%以下であれば、放電容量の低下率も小さく（添加しない場合の約10%以内）、実用上の支障はない。

【0038】＜安全性能試験＞次いで、これら電池の安全性能を比較するため、20サイクル終了後の電池を再び400mAの定電流で充電し続けて人為的に過充電状態を作り、電池が破裂または発火に至る前に電流遮断機構が確実に作動するかどうかを確認した。その結果を表1に示す。

【0039】

【表1】

表1 添加した芳香族炭化水素の割合と、破裂又は発火した電池の割合

芳香族炭化水素の割合 (wt%)	破裂又は発火した電池の割合 (破裂又は発火した電池) / (試験個数)
0	16 / 100
1	5 / 100
2	3 / 100
5	0 / 100
10	0 / 100
13	0 / 100
15	0 / 100
18	0 / 100
20	0 / 100
30	0 / 100

【0040】表1から明らかなように、破裂または発火した電池の割合は、芳香族炭化水素の添加量が多くなるほど減少し、5重量%以上の場合にはゼロとなった。これは、芳香族炭化水素の添加量が5重量%以上になると、電池が破裂・発火に至る前に電流遮断機構が確実に作動し、安全性が大幅に向上することを裏付けている。なお、この安全特性は芳香族炭化水素の添加量のみ依存し、芳香族炭化水素の種類には依存しなかった。

【0041】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、リ

チウムを含む正極5と、炭素質材料からなる負極6と、非水電解液と、電池内圧の上昇に応じて作動する電流遮断機構とを備えたスパイラル形リチウム二次電池1等の非水電解液二次電池において、前記正極5は、ナフタレン、アントラセン及びフェナンスレンの中から選ばれた1種類以上の芳香族炭化水素を5重量%以上含有するようにして構成したので、過充電時には正極5に含有された芳香族炭化水素が重合し、正極活物質であるリチウム複合酸化物の粒子表面を全体的に覆うようになることから、比較的緩やかな条件で電池内圧が上昇し、そのため

電流遮断機構によって電流遮断を確実に行なうことが可能となる。また、このとき正極5ではリチウム複合酸化物中のリチウムの放出反応は実質的に停止しているため、電池内圧があまり上昇していない時点で急速な温度上昇を伴って発熱する事態を回避することが可能となる。その結果、電池パックにおいて保護回路に過充電防止回路を組み込む必要のない非水電解液二次電池を提供することができる。

【0042】また本発明によれば、リチウムを含む正極5と、炭素質材料からなる負極6と、非水電解液と、電池内圧の上昇に応じて作動する電流遮断機構とを備えたスパイラル形リチウム二次電池1等の非水電解液二次電池において、前記正極5は、ナフタレン、アントラセン及びフェナンスレンの中から選ばれた1種類以上の芳香

族炭化水素を5～10重量%含有するようにして構成したので、放電容量の低下を伴うことなく上述の効果を奏することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による非水電解液二次電池の一実施形態を示す縦断面図である。

【図2】非水電解液二次電池の放電性能試験結果を示すグラフである。

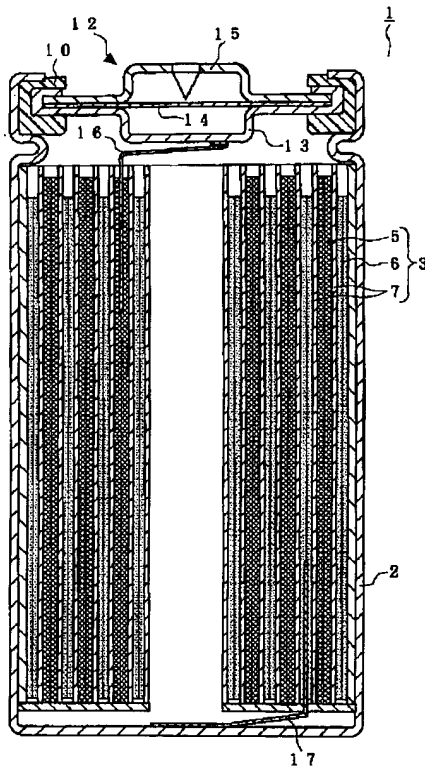
【符号の説明】

1……非水電解液二次電池（スパイラル形リチウム二次電池）

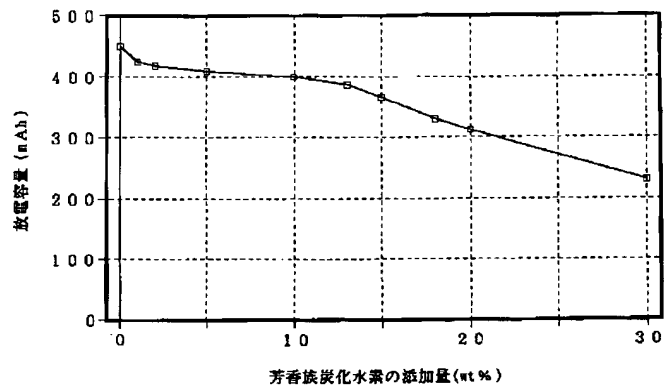
5……正極

6……負極

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 名倉 秀哲

東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気  
化学株式会社内